



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ **Offenlegungsschrift**
⑯ **DE 198 38 298 A 1**

⑯ Int. Cl.⁷:
C 09 B 47/26

C 09 B 47/30
C 09 B 67/26
D 06 P 1/14
D 06 P 1/40
D 06 P 3/62
// C09D 11/02

DE 198 38 298 A 1

⑯ Aktenzeichen: 198 38 298.7
⑯ Anmeldetag: 24. 8. 1998
⑯ Offenlegungstag: 2. 3. 2000

⑯ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:
Stawitz, Josef, Dr., 51519 Odenthal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Verfahren zur Herstellung von sulfonamidgruppenhaltigen Phthalocyaninen

⑯ Es wird ein Verfahren zur Herstellung von sulfonamidgruppenhaltigen, metallhaltigen oder metallfreien Phthalocyaninen gefunden, durch Umsetzung von metallhaltigen oder metallfreien sulfochloridgruppenhaltigen Phthalocyaninen und Aminen, was dadurch gekennzeichnet ist, daß man metallhaltiges oder metallfreies sulfochloridgruppenhaltiges Phthalocyanin in eine Vorlage, enthaltend Amin, Wasser oder Alkali- und/oder Erdalkali-hydroxid einträgt.

DE 198 38 298 A 1

DE 198 38 298 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von metallhaltigen oder metallfreien Sulfonamidgruppen-haltigen Phthalocyaninen sowie neue wäßrige Farbstoffpräparationen. Zum Färben von cellulosehaltigen Materialien, insbesonders von Papier mit Sulfonamidgruppen-haltigen Phthalocyaninen sind flüssige Farbstoffzubereitungen im allgemein bevorzugt. An die Stabilität, insbesondere Lagerstabilität, solcher Zubereitungen werden dabei hohe Anforderungen gestellt.

Gemäß JP-A-297 468 und EP-A-596 383 werden beispielsweise Kupferphthalocyaninfarbstoff-haltige Zubereitungen beschrieben, die einen pH-Wert von 8 bis 13 aufweisen und zum Färben von Papier verwendet werden. Hergestellt werden diese Farbstoff-Lösungen dabei so, daß man die saure Kupferphthalocyanin-sulfochlorid-Paste zunächst durch Zugabe von Natronlauge auf einen pH von 6 bis 7 einstellt. Anschließend erfolgt die Zugabe der benötigten Menge an Amin, wobei mit Natronlauge weiter der pH-Wert angehoben wird.

Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, daß so hergestellte sulfonamidgruppenhaltige Kupferphthalocyanine mit dem Hydrolysat des Sulfochlorids verunreinigt sind, das bei pH > 7 gebildet wird. Außerdem bilden sich während der Reaktion schwer lösliche Zwischenstufen, die die Rührbarkeit der Reaktionsmischung stark beeinträchtigen und zu einer verdünnten Fahrweise zwingen, wobei Farbstofflösungen von geringerer Farbstoffkonzentration erhalten werden.

Weiterhin ist der Übergang von einem stark sauren Medium (Stahlkessel sind ungünstig, da Korrosion) zu einem alkalischen Medium (Emaillekessel sind ungünstig) während der Reaktion nur schlecht in einem Kessel durchzuführen, ohne daß die Kesseloberfläche angegriffen wird.

Gemäß DE-B-10 61 010 werden zwar die oben beschriebenen Nachteile dadurch behoben, daß die Kupferphthalocyanin-sulfochloridpaste in eine Vorlage von Wasser, überschüssigen Amin und Natriumbicarbonat gegeben wird, nachteilig ist aber das ohne diesen Überschuß an Amin unter den genannten Reaktionsbedingungen relativ starke Hydrolyse eintritt. Außerdem entstehen ohne einen Aminüberschuß unter den genannten Reaktionsbedingungen schwer rührbare Reaktionsmischungen.

Überraschenderweise wurde ein Verfahren gefunden, das die oben beschriebenen Nachteile nicht mehr besitzt. Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von sulfonamidgruppenhaltigen metallhaltigen oder metallfreien Phthalocyaninen durch Umsetzung von metallhaltigen oder metallfreien sulfochloridgruppenhaltigen Phthalocyaninen und Aminen, dadurch gekennzeichnet, daß man metallhaltiges oder metallfreies Sulfochlorid-haltiges Phthalocyanin in eine Vorlage enthaltend Amin, Wasser und Alkali- und/oder Erdalkalihydroxid einträgt. Vorzugsweise besitzt die Vorlage einen pH-Wert von 11 oder größer, insbesondere 12,5 oder größer.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Menge an Alkali- und/oder Erdalkalihydroxid so gewählt, daß sie ausreicht, um die bei der Reaktion freiwerdende HCl zu neutralisieren. Besonders bevorzugt ist es, Alkali- und/oder Erdalkalihydroxid in einer Menge einzusetzen, die ausreicht um in der Reaktionsmischung nach Neutralisation der HCl einen pH-Wert von 11 oder größer, insbesondere von 11 bis 14, besonders bevorzugt von 12,5 bis 13,5 einzustellen. Als Alkali- bzw. Erdalkalihydroxide kommen beispielsweise in Frage: NaOH, KOH, LiOH und Mg(OH)₂. Besonders bevorzugt ist NaOH sowie LiOH.

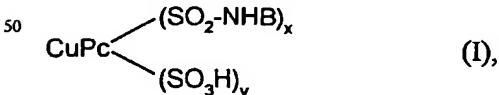
Bevorzugt wird als Vorlage eine Mischung aus aliphatischen Amin in 5 bis 10%iger wäßriger Alkali- bzw. Erdalkali-lösung, insbesondere in 5 bis 10%iger NaOH eingesetzt.

Die Temperatur der Vorlage beträgt vorzugsweise -15 bis +20°C, insbesondere -10 bis +10°C. Die Temperatur wird vorzugsweise durch eine Eis/Wasser-haltige Vorlage eingestellt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist bevorzugt dazu geeignet, sulfonamidhaltige, metallhaltige Phthalocyanine, insbesondere Cu- oder Ni-Kupferphthalocyanine herzustellen. Besonders bevorzugt ist es zur Herstellung von sulfonamidgruppenhaltigen Cu-Phthalocyaninen geeignet.

Die metallhaltigen bzw. -freien Phthalocyanine, insbesondere Cu-Phthalocyanine tragen in einer bevorzugten Ausführungsform zusätzlich zu den Sulfonamidgruppen noch Sulfosäuregruppen, wobei insbesondere 0,2 bis 3 Sulfosäuregruppen pro Phthalocyanin vorhanden sind. Ebenfalls bevorzugt sind Phthalocyanine insbesondere Cu-Phthalocyanine, die als Sulfonamid ein aliphatisches Sulfonamid besitzen.

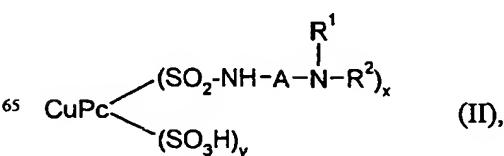
Besonders bevorzugt sind Phthalocyanine, die in Form der freien Säure der Formel (I) entsprechen



worin

55 CuPc für einen Kupferphthalocyanin-Rest steht,
B für einen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest steht und
x für 1 bis 3,8 und
y für 0,2 bis 3,0 und die Summe von x und y 2,5 bis 4 beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Kupferphthalocyanine hergestellt, die in Form der freien Säure der 60 Formel (II) entsprechen



DE 198 38 298 A 1

worin

CuPc für einen Kupferphthalocyanin-Rest steht,

A für gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₂-C₆-Alkylen steht,

R¹ und R² unabhängig für Wasserstoff, oder jeweils gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl, insbesondere für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Hydroxylalkyl sowie für unsubstituiertes C₁-C₆-Alkyl stehen oder R¹ und R² zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind einen heterocyclischen 5- oder 6-Ring bilden, der gegebenenfalls noch weitere Heteroatome, insbesondere S, N und O enthält, bilden, der x für 1 bis 3,5 steht,

y für 0,5 bis 3 steht, und die Summe von x und y 2,5 bis 4 beträgt.

Als Substituenten für geradkettiges oder verzweigtes C₂-C₆-Alkylen in der Definition von A kommen beispielsweise OH und/oder C₁-C₆-Alkoxy in Frage.

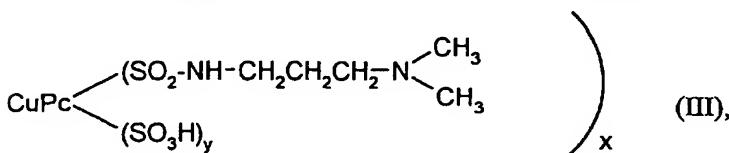
Als Substituenten für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl in der Definition von R¹ und R² seien beispielsweise genannt: OH, C₁-C₆-Alkoxy, Amino, C₁-C₆-Alkylamino, C₁-C₆-Dialkylamino und/oder Sulfo.

Bevorzugt werden Kupferphthalocyanin-Verbindungen der Formel (II) hergestellt, worin

A für Ethylen oder Propylen steht,

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy substituiertes, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl, insbesondere für unsubstituiertes C₁-C₃-Alkyl, vorzugsweise CH₃ stehen.

Besonders bevorzugt werden Verbindungen der Formel (III) hergestellt



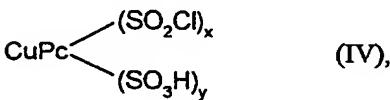
20

25

worin

CuPc, x und y die für Formel (I) angegebene Bedeutungen haben.

Die eingesetzten Sulfochloride sind allgemein bekannt oder können nach allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden. Als besonders bevorzugte Sulfochloride werden solche eingesetzt, die in Form ihrer freien Säure der Formel (IV) entsprechen



35

worin

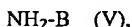
CuPc, x und y die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Bevorzugt wird das Sulfochlorid als wässriger Preßkuchen, d. h. in Form einer Mischung, enthaltend Wasser und Sulfochlorid, insbesondere mit einem Feststoffgehalt von 25 bis 60 Gew.-% eingesetzt. Besonders bevorzugt besitzt der eingesetzte Preßkuchen einen pH-Wert von 0 bis 7, insbesondere von 0,5 bis 4.

Als Amine werden vorzugsweise aliphatische oder cycloaliphatische Amine eingesetzt. Dabei werden insbesondere auf eine Sulfochloridgruppe im Phthalocyanin 0,9 bis 1,4, insbesondere 1,0 bis 1,1 Mol-Äquivalente eines Amins eingesetzt.

Bevorzugte Amine sind solche der Formel (V)

45

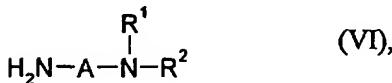


worin

B die oben genannte Bedeutung besitzt.

50

Besonders bevorzugt werden Amine der Formel (VI) eingesetzt



55

worin

A, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben.

Als Amine werden beispielsweise eingesetzt: Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, Butylamin, Isobutylamin, Cyclohexylamin, Taurin, Morphin, Piperidin, N-Methylpiperidin, Monoethanolamin, Diethanolamin, N-(3-Aminopropyl)pyrrolidin, N-Methyl-N-(3-aminopropyl)ethanolamin, N,N-Bis(hydroxyethyl)-triethylendiamin, N-Methyl-N-(3-aminoethyl)ethanolamin, N-Hydroxyethyltriethylendiamin.

60

Als besonders bevorzugte Amine sind beispielsweise zu nennen: 1-Amino-2-dimethylaminoethan, 1-Amino-3-dimethylaminopropan, 1-Amino-4-diethylamino-butan, N-(3-Aminopropyl)pyrrolidin, N-Methyl-N-(3-aminopropyl)ethanolamin, N,N-Bis(hydroxyethyl)-triethylendiamin, N-Methyl-N-(3-aminoethyl)ethanolamin, N-Hydroxyethyltriethylendiamin.

65

Nach der Reaktion von Amin und Sulfochlorid kann gegebenenfalls anschließend die Verseifung der überschüssigen Sulfochlorid-Gruppen erfolgen.

DE 198 38 298 A 1

Aus der erhaltenen Rohfarbstofflösungen oder -suspension kann der Farbstoff durch übliche Methoden wie z. B. Aussähen und Filtrieren oder durch Membrantrennverfahren isoliert werden. In den meisten Fällen ist eine Zwischenisolierung jedoch nicht erforderlich und die vorzugsweise stark alkalischen Lösungen werden direkt als Farbstoffpräparationen verwendet.

5 Die Erfahrung betrifft weiterhin wäßrige Farbstoffpräparationen enthaltend

5 bis 20 Gew.-% an Farbstoff
0 bis 10 Gew.-% anorganisches Salz und
70 bis 95 Gew.-% Wasser mit

10 einem pH-Wert von 12,5 bis 13,5, wobei die Summe von Farbstoff, anorganischem Salz und Wasser mehr als 98 Gew.-%, insbesondere mehr als 99 Gew.-% der Farbstoffpräparation ausmacht und wobei 90 bis 100 Gew.-% der Farbstoffmenge aus einem sulfonamidgruppenhaltigen, metallhaltigen oder metallfreien Phthalocyaninfarbstoff, insbesondere einem Farbstoff der Formel I, vorzugsweise einem der Formel II, besonders bevorzugt der Formel III bestehen.

15 Die so hergestellten Phthalocyanin-haltigen Reaktionsmischungen, insbesondere Reaktionslösungen mit pH von 11 oder größer sowie die erfahrungsgemäßen wäßrigen Farbstoffpräparationen werden beispielsweise zum Färben und Bedrucken von cellulosehaltigem Material, insbesondere von Papier und Zellstoff verwendet.

Für das Färben von Papieren und Zellstoffen bestehen im allgemeinen folgende Möglichkeiten:

20 (a) Massefärbung, bei der die Farbstoffe bzw. wäßrigen Farbstoffpräparationen bei oder nach dem Mahlen des Zellstoffs der noch nicht zum Papier verarbeiteten Stoffmasse zugesetzt werden.
(b) Oberflächenfärbung, bei der die Farbstoffe bzw. wäßrigen Farbstoffpräparationen während des Papierleimungs- vorgangs der Leimungsflotte zugegeben werden.

25 Außerdem kommen noch die Methoden in Frage, bei denen eine Streichmasse aus Farbstoffen, anorganischen Weißpigmenten, Bindern und gegebenenfalls weiteren Zusätzen auf die Papieroberfläche aufgetragen wird.

Die nach dem erfahrungsgemäßen Verfahren hergestellten Farbstoff-Formierung sowie die erfahrungsgemäße wäßrige Farbstoffpräparation ist für jede der Färbemethode, vorzugsweise aber für die Massefärbung geeignet.

30 Beim Massefärben wird vorzugsweise zunächst der Zellstoff auf einen bestimmten Mahlgrad gemahlen. Dann wird 0,01–2,0% der erfahrungsgemäßen Farbstoff-Formierung bei 10–40°C der Stoffmasse zugesetzt, wobei im allgemeinen 0,01–2,0% Wirkstoffmenge, bezogen auf das Trockengewicht der Masse eingesetzt werden. Bei Bedarf werden außerdem übliche Leimungsmittel, Aluminiumsulfate, Papierverstärker, Fixiermittel u. a. nachgesetzt. Anschließend wird die Masse den üblichen Papierherstellungs- und Trocknungsvorgängen unterzogen. Auf diese Weise wird ein gleichmäßig brillant blau gefärbtes Papier erhalten.

35 Bei der Oberflächenfärbung in der Leimpresse wird vorzugsweise der Zellstoff ebenfalls vorerst auf einen bestimmten Mahlgrad gemahlen.

Dann werden nach Bedarf übliche Füllstoffe, Leimungsmittel, Aluminiumsulfate, Fixiermittel usw. der Stoffmasse zugesetzt. Anschließend wird die Stoffmasse nach üblicher Methode zum Papier verarbeitet. Danach wird das Papier in der Leimpresse mit einer Leimungsflotte die die erfahrungsgemäße Farbstoff-Formierung enthält, behandelt und anschließend getrocknet. Auf diese Weise wird ein brillant türkisblau gefärbtes Papier erzielt.

40 Dabei beträgt der Gehalt an Phthalocyanin-Verbindung in der Leimpresenflotte gewöhnlich 0,04–2,0% (errechnet auf Basis Reingehalt), die Auflage der Streichmasse in der Regel 1–3 g/m² (Festgehalt), bezogen auf das Trockengewicht des Papiers.

Die nach dem erfahrungsgemäßen Verfahren erhaltenen Farbstoff-Formierungen sowie die erfahrungsgemäß wäßrigen Farbstoffpräparationen zeigen eine hohe Affinität, zur Cellulosefaser und ergeben damit eine gute Farbausbeute (hohe Farbtiefe). Die gefärbten Papiere zeichnen sich durch gute Wasser- und Ausblutechtheit aus.

45 Die nach dem erfahrungsgemäßen Verfahren erhaltenen Phthalocyanin-Lösungen eignen sich vorzugsweise zum Bedrucken von Trägermaterialien mittels eines Tintenstrahlauflaufzeichnungssystems, insbesondere als Aufzeichnungsflüssigkeit. Vorzugsweise enthält eine solche Aufzeichnungsflüssigkeit 0,5–15% eines Alkali- oder Ammoniumsalzes des

50 Phthalocyanins, 0 bis 30% eines oder mehrerer wasserlöslicher organischer Lösungsmittel, Wasser sowie gegebenenfalls weitere, für Tintenstrahlauflaufzeichnungsflüssigkeiten übliche Zusätze und weist einen pH-Wert von 8 bis 12 auf.

55 Geeignete wasserlösliche Lösungsmittel sind beispielsweise Glykole und Glykolether wie Ethylenglykol, Diethylen-glykol, Triethylen-glykol, 1,2-Dihydroxy-propan, 1-Ethoxy-2-hydroxy-propan, Polyethylen-glykole mit Molekulargewichten bis 500, heterocyclische Ketone wie 2-Pyrrolidon, 2-(N-Methyl)-pyrrolidon und 1,3-Dimethylimidazolid-2-on.

Das Tintenstrahlauflaufzeichnungsverfahren ist an sich bekannt. Dabei werden Tröpfchen einer Schreibflüssigkeit aus einer oder mehreren kleinen Düsen gezielt auf ein Trägermaterial, z. B. auf Papier, Holz, Textilien, Kunststoff oder Metall geschossen.

60 Durch elektronische Aussteuerung werden die einzelnen Tröpfchen zu Schriftzeichen oder graphischen Mustern zusammengefaßt.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern.

Die Angabe "Teile" bezieht sich immer, falls nichts anderes angegeben, auf Gewichtsteile.

Beispiele

Beispiel 1

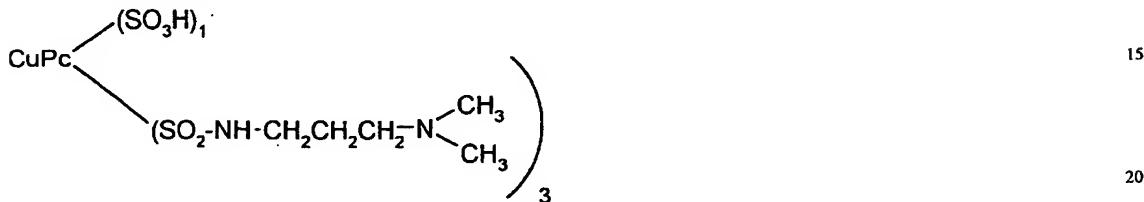
138 g Kupferphthalocyanin werden innerhalb 1 Stunde unter Röhren in 700 g Chlorsulfonsäure eingetragen und innerhalb von ca. 1 Stunde auf 136°C erwärmt. Nach 8 Stunden Röhren bei 136–138°C wird auf 85°C abgekühlt und während

DE 198 38 298 A 1

ca. 2 Stunden bei 85 bis 90°C tropfenweise mit 90 g Thionylchlorid versetzt. Anschließend wird auf 90 bis 92°C erwärmt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf 20 bis 30°C wird die Reaktionsmischung unter Rühren auf eine Mischung aus 1000 ml Wasser und 1000 g Eis ausgetragen. Durch laufende Zugabe von 1500 g Eis wird die Temperatur bei -2°C bis 0°C gehalten. Es wird abgesaugt und mit 1200 g Eiswasser (aus 900 g Wasser und 300 g Eis) gewaschen.

Der feuchte Nutschkuchen (ca. 800 g) wird unter Rühren in eine vorgelegte Mischung aus 73,5 g 1-Amino-3-dimethylaminopropan, 104 g 50%iger Natronlauge und 750 g Eis (bzw. Eiswasser) innerhalb von 1 bis 2 Stunden eingetragen. Durch Kühlen wird eine Temperatur von < 5°C gehalten. Nach dem Eintragen wird 2 Std. Bei < 5°C gerührt, dann innerhalb von 2 Stunden auf 20°C erwärmt und ca. 2 Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend erwärmt man in 1 Stunde auf 50°C und hält diese Temperatur für 30 min und kühlt dann auf Raumtemperatur ab.

Die flüssige Formulierung wird durch Zusatz von 50%iger Natronlauge auf pH 12,5–13,0 eingestellt. Nach Zugabe von 300 g Wasser erhält man einen Farbstoff, der in Form seiner freien Säure der Formel



entspricht.

Beispiel 2

Ersetzt man in Beispiel 1 das 1-Amino-3-dimethylaminopropan durch

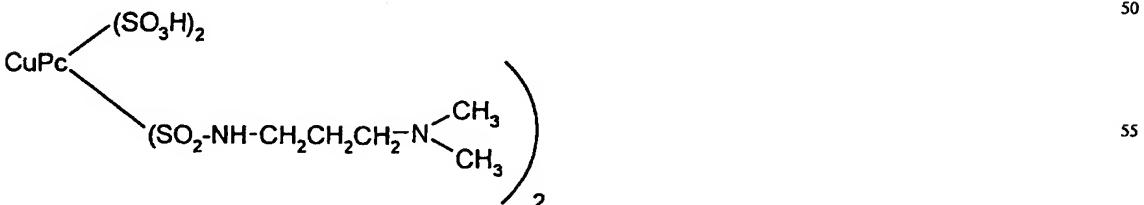
- a) 65 g 1-Amino-2-dimethylaminoethan,
- b) 96 g N-Methyl-N-(3-aminopropyl)ethanolamin
- c) 86 g 3-Aminopropylethanamin,
- d) 76 g 2-Aminoethylmethanolamin
- e) 118 g N,N'-Bis(hydroxylethyl)trimethylendiamin

so erhält man entsprechende Farbstoffe bzw. Farbstoffgemische, die gleichmäßige und brillante türkisblaue Färbungen auf Papier liefern. Zur Anwendung kommen dabei wäßrige Farbstoffpräparationen analog Beispiel 1.

Beispiel 3

13,8 g Kupferphthalocyanin werden innerhalb von 1 Stunde unter Rühren in 700 g Chlorsulfonsäure eingetragen und innerhalb ca. 1 Stunde auf 138°C erwärmt. Nach 6 Stunden Rühren bei 136–138°C wird auf Raumtemperatur abgekühlt, und in eine Mischung aus 1000 g Wasser und 1000 g Eis eingerührt. Durch Zusatz von Eis wird eine Temperatur von < 0°C gehalten. Dann wird abfiltriert und mit 1000 g Eiswasser gewaschen.

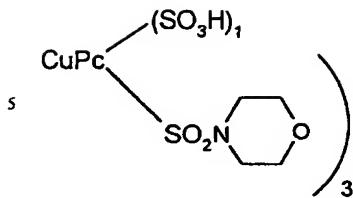
Der feuchte Nutschkuchen (ca. 750 g) wird unter Rühren in die vorgelegte Mischung aus 104 g 50%iger Natronlauge, 50 g 1-Amino-3-dimethylaminopropan und 750 g Eiswasser innerhalb von ca. 2 Stunden eingetragen, wobei durch Kühlung eine Temperatur von < 5 gehalten wird. Nach dem Eintragen wird 2 Stunden bei < 5°C nachgerührt, dann gleichzeitig innerhalb von 3 Stunden auf 50°C erhitzt und 30 min bei 50°C gehalten. Nach dem Abkühlen wird bei Raumtemperatur mit 50%iger Natronlauge auf einen pH 12,5–13,0 eingestellt und mit Wasser auf 2010 g verdünnt. Die Flüssigformulierung enthält einen Farbstoff, der in Form seiner freien Säure der Formel



entspricht.

Beispiel 4

Ersetzt man in Beispiel 1 das 1-Amino-3-dimethylaminopropan durch 66 g Morpholin, so erhält man einen Farbstoff, der in Form seiner freien Säure der Formel



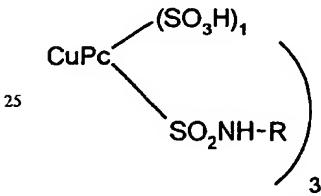
10 entspricht. Die nach Umsetzung erhaltene Suspension (pH 12,5) wird mit konz. Salzsäure auf pH 7 gestellt und durch Filtration isoliert.

Beispiel 5

15 Ersetzt man in Beispiel 4 das Morphin durch

- 64 g 70%ige wäßrige Ethylaminlösung,
- 66 g Butylamin

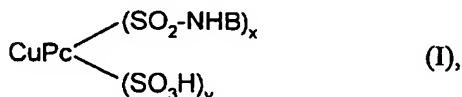
20 so erhält man Farbstoffe der allgemeinen Formel



30 mit R = -CH2CH2 bzw. -CH2CH2CH2CH2.

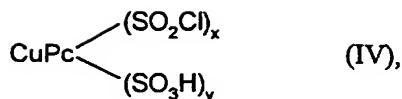
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von sulfonamidgruppenhaltigen metallhaltigen oder metallfreien Phthalocyaninen durch Umsetzung von metallhaltigen oder metallfreien sulfochloridgruppenhaltigen Phthalocyaninen und Aminen, dadurch gekennzeichnet, daß man metallhaltiges oder metallfreies, Sulfochloridgruppen-haltiges Phthalocyanin in eine Vorlage enthaltend Amin, Wasser und Alkali und/oder Erdalkalihydroxid einträgt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Alkali und/oder Erdalkalihydroxid ausreicht, um die bei der Reaktion freiwerdende HCl zu neutralisieren.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Alkali und/oder Erdalkalihydroxid ausreicht, um nach Neutralisation der bei der Reaktion freiwerdende HCl einen pH von 10 oder größer, insbesondere von 11 bis 14, besonders bevorzugt von 11,5 bis 13,5 in der Reaktionsmischung einzustellen.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß pro Sulfochloridgruppe des Phthalocyanins 0,9 bis 1,4, insbesondere 1,0 bis 1,1 Mol Äquivalente Amin eingesetzt werden.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkali- und/oder Erdalkalihydroxid NaOH und/oder LiOH eingesetzt werden.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur während der Reaktion bei -15 bis +20°C liegt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von sulfonamidgruppenhaltigem Kupferphthalocyanin, dadurch gekennzeichnet, daß sulfochloridhaltiges Kupferphthalocyanin in die Vorlage eingetragen wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Amin ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Amin eingesetzt wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von sulfonamidgruppenhaltigen Kupferphthalocyaninen, die in Form ihrer freien Säure der Formel (I) entsprechen



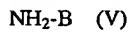
60 worin
CuPc für einen Kupferphthalocyanin-Rest steht,
B für einen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest steht und
x für 1 bis 3,8 und
y für 0,2 bis 3,0 und die Summe von x und y 2,5 bis 4 beträgt,
65 durch Umsetzung von Sulfochloriden der Formel (IV)

DE 198 38 298 A 1



5

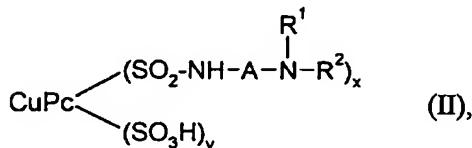
worin
 CuPc, x und y die oben angegebene Bedeutung besitzen,
 mit Aminen der Formel (V)



10

worin
 B die oben genannte Bedeutung besitzt.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von sulfonamidgruppenhaltigen Kupferphthalocyaninen, die in
 Form der freien Säure der Formel (II) entsprechen,

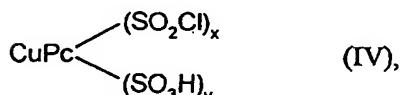


20

worin
 CuPc für einen Kupferphthalocyanin-Rest steht,
 A für gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₂-C₆-Alkylen steht,
 R¹ und R² unabhängig für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl, insbesondere für gegebenenfalls substituiertes C₁-C₆-Hydroxyalkyl sowie für unsubstituiertes C₁-C₆-Alkyl stehen, oder R¹ und R² zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind einen heterocyclischen 5- oder 6-Ring bilden, der gegebenenfalls noch weitere Heteroatome, insbesondere S, N und O enthält, bilden,
 x für 1 bis 3,5 steht,
 y für 0,5 bis 3 steht, und die Summe von x und y 2,5 bis 4 beträgt, durch Umsetzung von Sulfochloriden der Formel
 (IV)

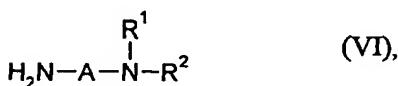
25

30



35

mit Aminen der Formel (VI)



40

worin
 A, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben.
 11. Farbstoffpräparationen enthaltend

45

5 bis 20 Gew.-% an Farbstoff
 0 bis 10 Gew.-% anorganisches Salz und
 70 bis 95 Gew.-% Wasser mit

50

einem pH-Wert von 12,5 bis 13,5, wobei die Summe von Farbstoff, anorganischen Salz und Wasser mehr als
 98 Gew.-%, insbesondere mehr als 99 Gew.-% der Farbstoffpräparation ausmacht und wobei 90 bis 100 Gew.-%
 der Farbstoffmenge aus einem sulfonamidgruppenhaltigen, metallhaltigen oder metallfreien Phthalocyaninfarbstoff,
 insbesondere einem Farbstoff der Formel I, vorzugsweise einem der Formel II, besonders bevorzugt der Formel
 III, bestehen.

55

12. Verfahren zum Färben von cellulosehaltigen Material, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Farbstoffpräparation gemäß Anspruch 11 eingesetzt wird.

60

65

- Leerseite -